

**OVERCOATING MATERIAL**

**Publication number:** JP8236906 (A)

**Publication date:** 1996-09-13

**Inventor(s):** KATAYOSE TERUO; ISHII YOSHIYUKI

**Applicant(s):** ASAHII CHEMICAL IND

**Classification:**

- international: C08K5/14; C08K5/3477; C08L71/00; C08L71/12; H05K3/28; C08K5/00; C08L71/00; H05K3/28; (IPC1-7): H05K3/28; C08K5/14; C08K5/3477; C08L71/12

- European:

**Application number:** JP19950065234 19950301

**Priority number(s):** JP19950065234 19950301

**Abstract of JP 8236906 (A)**

**PURPOSE:** To provide an overcoating material with advantages in moisture resistance, heat resistance, dimensional stability, chemical resistance, and electric characteristic without trouble of volatile transpiration, by using a given curable resin compound. **CONSTITUTION:** An overcoating material is made up of reactive material (a) of polyphenylene ether and unsaturated carboxylic acid or its anhydride, triallyle isocyanurate and/or triallyle cyanurate (b), epoxy resin (c), and curable polyphenylene ether resin compound (d) mainly including dicumyl peroxide. On the basis of 100 weight parts of the sum of (a) and (b), material (a) is 40 to 98 parts, material (b) is 2 to 60 parts by weight. On the basis of 100 weight parts of the sum of (a), (b) and (c), materials (a) and (b) are 1 to 99 parts, and the material (c) is 1 to 99 parts by weight; On the basis of the sum of (a) and (b), material (d) is 0.1 to 10 parts by weight.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236906

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H05K 3/28  
C08K 5/14  
C08K 5/3477  
C08L 71/12

(21)Application number : 07-065234

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.1995

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO  
ISHII YOSHIYUKI

## (54) OVERCOATING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an overcoating material with advantages in moisture resistance, heat resistance, dimensional stability, chemical resistance, and electric characteristic without trouble of volatile transpiration, by using a given curable resin compound.

CONSTITUTION: An overcoating material is made up of reactive material (a) of polyphenylene ether and unsaturated carboxylic acid or its anhydride, triallyl isocyanurate and/or triallyl cyanurate (b), epoxy resin (c), and curable polyphenylene ether resin compound (d) mainly including dicumyl peroxide. On the basis of 100 weight parts of the sum of (a) and (b), material (a) is 40 to 98 parts, material (b) is 2 to 60 parts by weight. On the basis of 100 weight parts of the sum of (a), (b) and (c), materials (a) and (b) are 1 to 99 parts, and the material (c) is 1 to 99 parts by weight. On the basis of the sum of (a) and (b), material (d) is 0.1 to 10 parts by weight.

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1](a) Polyphenylene ether, unsaturated carboxylic acid, or a resultant with an acid anhydride, (b) Triallyl isocyanurate and/or triaryl cyanurate, (c) It is a hardenability polyphenylene-ether-resin constituent which consists of epoxy resin and (d) dicumyl peroxide and/or alpha, and alpha'-bis(tert-butyl peroxide m-isopropyl)benzene, The (a) ingredient on the basis of peace 100 weight section of an ingredient and the (b) ingredient (a) 98 - 40 weight section, An ingredient is two to 60 weight section, and (a)+ (b) ingredient on the basis of peace 100 weight section of (a) - (c) ingredient (b) 99 - 1 weight section, (c) Overcoat material which an ingredient is one to 99 weight section, and is characterized by the (d) ingredient consisting of a hardenability polyphenylene-ether-resin constituent which is 0.1 - 10 weight section on the basis of peace 100 weight section of the (a) ingredient and the (b) ingredient.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]In the electronics industry field, this invention relates to the overcoat material which gives an insulation, moisture resistance, and heat resistance in fields, such as a semiconductor, IC, high Brit IC, and a printed wired board, about new overcoat material in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]An epoxy resin, polyimide resin, etc. are known as conventional overcoat material. However, the epoxy resin had a problem in respect of heat resistance and moisture resistance, and on the other hand, since the hygroscopicity of the thing excellent in heat resistance brought about the fall of physical properties greatly, polyimide resin was not preferred.

[0003]Polyphenylene ether captures the spotlight in recent years as a new material which solves this problem, and the application to a copper-clad laminate sheet is tried. However, the design of a high frequency circuit is asked for control of a specific dielectric constant, and high dimensional stability, and, also in a multilayered circuit, slimming down is demand \*\*\*\*\* by slimming down of apparatus in recent years.

- The problem of the reliability about a moisture-proof insulation has arisen, and there was no material with which it is satisfied of these all.

[0004]When a hardenability polyphenylene-ether-resin constituent is hardened using a peroxide, When a peroxide with description the description may be greatly influenced by the description of a peroxide itself [ which is used ], for example, liquefied and the low boiling point was used, the compound might dissolve in the time of the handling of a resin composition, or a solvent, and the substrate might be impregnated with it, it might carry out volatilization evapotranspiration by the subsequent drying process, and had become a problem.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Chemical resistance of this invention, such as hygroscopicity, heat resistance, dimensional stability, acid-proof, and alkali resistance, is good under such the actual condition, it excels in electrical properties, such as insulation and a dielectric constant, and the overcoat material which does not have a problem in volatilization evapotranspiration of a peroxide is provided.

[0006]

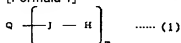
[A means for a technical problem to be solved] Wholeheartedly, as a result of examination, this invention persons do the knowledge of the hardenability resin composition of this invention being dramatically useful as overcoat material, and came to complete this invention.

[0007]Namely, this invention (a) polyphenylene ether, unsaturated carboxylic acid, or a resultant with an acid anhydride, (b) Triallyl isocyanurate and/or triaryl cyanurate, (c) It is a hardenability polyphenylene-ether-resin constituent which consists of epoxy resin and (d) dicumyl peroxide and/or alpha, and alpha'-bis(t-butylxy m-isopropyl)benzene, The (a) ingredient on the basis of peace 100 weight section of an ingredient and the (b) ingredient (a) 98 - 40 weight section, An ingredient is two to 60 weight section, and (a)+ (b) ingredient on the basis of peace 100 weight section of (a) - (c) ingredient (b) 99 - 1 weight section, (c) the overcoat material which an ingredient is one to 99 weight section, and is characterized by the (d) ingredient consisting of a hardenability polyphenylene-ether-resin constituent which is 0.1 - 10 weight section on the basis of peace 100 weight section of the (a)

ingredient and the (b) ingredient — come out.

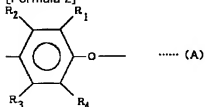
[0008] This invention is explained in detail below. The polyphenylene ether used in this invention is expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



m is an integer of 1-6 among [type, and J is a polyphenylene ether chain which comprises substantially a unit expressed with a following formula (A), [0009]

[Formula 2]



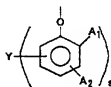
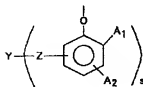
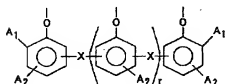
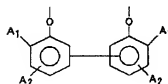
(R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> express a low-grade alkyl group, an aryl group, a halo alkyl group, a halogen atom, and a hydrogen atom here independently respectively.)

m expresses a hydrogen atom at the time of one, and Q has 2-6 phenolic hydroxyl groups in a monad, when m is two or more — the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group — a polymerization — the residue of a polyfunctional phenolic compound which has an inertness substituent is expressed. ]

[0010] As an example of the low-grade alkyl group of R<sub>1</sub> in a general formula (A) - R<sub>4</sub>, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, etc. are mentioned. A phenyl group etc. are mentioned as an example of an aryl group. A bromomethyl group, a chloromethyl group, etc. are mentioned as an example of a halo alkyl group. Bromine, chlorine, etc. are mentioned as an example of a halogen atom. As a typical example of Q of a general formula (1), the compound group expressed with four sorts of general formulas as follows is mentioned.

[0011]

[Formula 3]

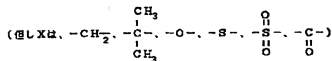
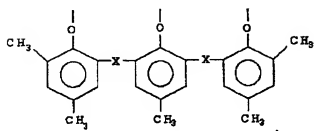
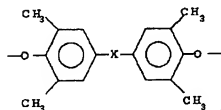
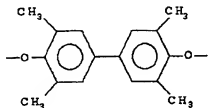


[0012] ( $A_1$  and  $A_2$  among a formula the straight-chain-shape alkyl group of the same or different carbon numbers 1-4) [ express and ] X Aliphatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, aralkyl groups, and those substituted derivatives, Express oxygen, sulfur, a sulfonyl group, and a carbonyl group, and Y Aliphatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, Aromatic hydrocarbon residue and those substituted derivatives, aralkyl groups, and those substituted derivatives are expressed, Z expresses oxygen, sulfur, a sulfonyl group, and a carbonyl group, all the connecting positions of two phenyl groups and  $A_2$  which were coupled directly with  $A_2$ , Y and  $A_2$ , and Z show the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group, and, as for r, 0-4s express the integer of 2-6.

The following structural formula etc. are held as an example.

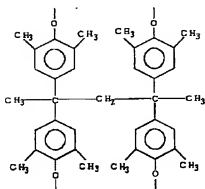
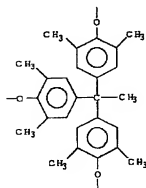
[0013]

[Formula 4]



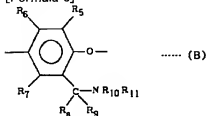
[0014]

[Formula 5]



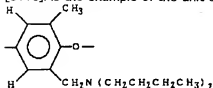
[0015] In the polyphenylene ether chain expressed with J in a general formula (1), the unit expressed with the following general formula (B) other than the unit expressed with a general formula (A) may be included.

[Formula 6]



$R_5 - R_9$  express a hydrogen atom, a halogen atom, a low-grade alkyl group, an aryl group, and a halo alkyl group independently respectively among [type, and  $R_{10}$  and  $R_{11}$  are not hydrogen simultaneously.]

[0016] As the example of the unit of a general formula (B), [Formula 7]



\*\* is mentioned.

[0017] As a desirable example of the polyphenylene ether resin of a general formula (1) used for this invention, 2, the poly obtained by homopolymerization of 6-dimethylphenol (2, the 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether). A poly (2, the 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether) styrene graft polymer, 6[ 2 and ]-dimethylphenol, 6[ the copolymer of 2, 3, and 6-trimethyl phenol 2, and ]-dimethylphenol, 6[ the copolymer of 2-methyl 6-phenylphenol, 2, and ]-dimethylphenol, and a polyfunctional phenolic compound: The compound expressed with a general formula (2) [0018]

[Formula 8]



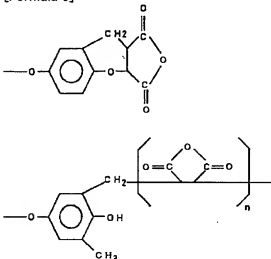
(m is an integer of 1-6 among a formula, and m expresses hydrogen at the time of one, Q has 2-6 phenolic hydroxyl groups in a monad, when m is two or more, and) the ortho position and the para position of a phenolic hydroxyl group — a polymerization — the residue of polyfunctional phenol which has an inertness substituent is expressed, the polyfunctional polyphenylene ether resin produced by polymerizing under existence. For example, a copolymer including the unit of the general formulas A and B which are indicated by JP,63-301222,A and JP,1-297428,A are mentioned.

[0019]About the molecular weight of the polyphenylene ether resin described above, what has viscosity number  $\eta_{sp}/c$  measured with 30 \*\* and 0.5 g/dl of chloroform fluid in the range of 0.1-1.0 can use it good.

[0020]The (a) ingredient used for this invention is a resultant which does not include the double bond of the polymerization nature which is manufactured by making above-mentioned polyphenylene ether resin, unsaturated carboxylic acid, or acid anhydride react, and which originates in acid or an acid anhydride substantially. This resultant is a mixture which consists of various output which probably has various chemical structure, The following chemical structure with which not all are clarified and those chemical structure is indicated to be to J.H.Glans, M.Kakkapeddi, Macromolecules, and vol 1991, 24,383-386, for example is mentioned as an example.

[0021]

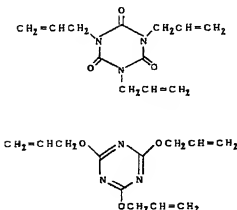
[Formula 9]



[0022]As an example of suitable acid and an acid anhydride, acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, itaconic acid anhydride, anhydrous glutaric acid, anhydrous citraconic acid, etc. are mentioned. Especially a maleic anhydride and fumaric acid can use it the best. A reaction is performed by heating polyphenylene ether resin, unsaturated carboxylic acid, or an acid anhydride in a temperature requirement (100 \*\* - 390 \*\*). Under the present circumstances, a radical initiator may be made to live together. As a reaction method, although both a solution technique and a melting mixed method can be used, the melting mixed method using an extrusion machine etc. can carry out simple, and it is suitable for the purpose of this invention. The rate of unsaturated carboxylic acid or an acid anhydride is 0.1 to 3.0 weight section preferably 0.01 to 5.0 weight section to polyphenylene-ether resin 100 weight section. Triallyl isocyanurate and/or triaryl cyanurate which are used as a (b) ingredient of this invention are 3 functionality monomer expressed with the following structural formula, respectively.

[0023]

[Formula 10]



[0024] It is not only used independently, but it carries out this invention, and also triallyl isocyanurate and the triaryl cyanurate can mix and use both at an arbitrary rate respectively. In this invention, triallyl isocyanurate and triaryl cyanurate demonstrate the effect as a plasticizer and a cross linking agent. That is, improvement in the resin streak at the time of a press and improvement in crosslinking density are brought about.

[0025] As an epoxy resin used as a (c) ingredient of this invention, into a monad, two or more epoxy groups are contained, and what is necessary is to combine only two or more sorts of kinds, and it is used. The glycidyl ether type epoxy resin obtained by the reaction of phenols or alcohols, and epichlorohydrin as a typical example. The glycidyl ester typed epoxy resin obtained by a reaction with carboxylic acid and epichlorohydrin. The glycidyl amine type epoxy resin obtained by the reaction of amines or cyanuric acid, and epichlorohydrin, the internal epoxy resin obtained by oxidation of a double bond, etc. are mentioned. [ — the details of these — for example, Masaki Shimbo editing "epoxy resin handbook" (Nikkan Kogyo Shimbun, 1987) — reference ].

[0026] As a hardening agent, the hardening agent of the usual epoxy resin, for example, a polyamine system hardening agent, an acid anhydride system hardening agent, a polyphenol system hardening agent, a poly mercaptan system hardening agent, an anionic polymerization type catalyst mold-curing agent, a cationic polymerization type catalyst mold-curing agent, a potential mold-curing agent, etc. can be used. [details are the above "epoxy resin handbook", Soichi Muroi, Shuichi Ishimura work "introduction epoxy resin" (a polymers publication meeting, 1988), etc., for example Reference ].

[0027] The peroxide used as a (d) ingredient of this invention is dicumyl peroxide and/or alpha, and alpha'-bis(tert-butyl peroxide m-isopropyl)benzene. The blending ratio of (a) (a) ingredient among four ingredients of (d) and the (b) ingredient explained above, On the basis of both peace 100 weight section, the (a) ingredient is 98 - 40 weight section, the (b) ingredient is 2 - 60 weight section, more preferably, the (a) ingredient is 95 - 50 weight section, and the (b) ingredient is the range of 5 - 50 weight section.

[0028] (b) Below the amount part of duplexes of the improvement of chemical resistance [ ingredient ] is insufficient, and since dielectric characteristics, fire retardancy, and the moisture absorption characteristic will fall and it will become a very weak material after hardening if 60 weight sections are exceeded conversely undesirably, it is not desirable. On the basis of peace 100 weight section of (a) - (c) ingredient, (a)+ (b) ingredient is 99 - 1 weight section, the (c) ingredient is the range of 1 - 99 weight section, and (a)+ (b) ingredient of the blending ratio of the (c) ingredient is the range of 90 - 10 weight section, the (c) ingredient 10 - 90 weight sections more preferably. (c) Since the effect is insufficient when giving fire retardancy, or the adhesive property of an ingredient with a metallic foil does not improve in less than one weight section, it is not desirable. Conversely, since dielectric characteristics will fall if the (c) ingredient exceeds 99 weight sections, it is not desirable. In this invention, if brominated epoxy resin is used as a (c) ingredient, a fire-resistant resin composition can be obtained. The desirable halogen content for giving fire retardancy is 10 % of the weight or more more preferably 5% of the weight or more on the basis of the sum of the (c) ingredient from (a).

[0029] The (d) ingredient of the blending ratio of the (d) ingredient is the range of 1 - 6 weight section still more preferably 0.5 to 8 weight section preferably 0.1 to 10 weight section on the basis of peace 100 weight section of the (a) ingredient and the (b) ingredient. (d) If an ingredient exceeds one weight section, an electrical property is inferior, and undesirably, when the (d) ingredient is less than 0.1

weight sections conversely, hardening by a peroxide cannot be performed effectively enough and it is not desirable.

[0030] In order to raise a mechanical strength to the hardenability resin composition of this invention and to increase dimensional stability, a substrate can be added and it can be considered as a composite material. As a substrate used for this invention, a roving cloth, crossing, a chopped strand mat, Various woven glass fabrics, such as a surfacing mat, an asbestos cloth, a metal fiber cloth and other composition, or a natural inorganic fiber cloth; Vinylon, The textile fabrics or the nonwoven fabric obtained from synthetic fibers, such as polyester fiber, acrylic fibers, all the aromatic polyamide textiles, and a polytetrafluoroethylene fiber; A cheesecloth, Natural fiber cloth; carbon fiber cloth, such as hemp cloth and felt; it is independent, respectively, or natural cellulose system papers, such as kraft, cotton rag paper, and paper-glass interweaving paper, etc. combine two or more sorts, and are used.

[0031] The rate that the substrate in the above-mentioned hardenability composite material occupies is 20 to 70 % of the weight still more preferably ten to 80% of the weight more preferably five to 90% of the weight on the basis of hardenability composite material 100 weight section. If a substrate becomes less than 5 % of the weight, the dimensional stability and intensity after hardening of a composite material are insufficient, and if substrates increase in number more than 90 % of the weight, dielectric characteristics and fire retardancy of a composite material are inferior, and it is not desirable.

[0032] The melting blending method for carrying out heat melting of each ingredient with the solution mixed method dissolved or distributed uniformly or an extrusion machine, and performing it into a solvent, as a method of mixing (a) - (d) ingredient of this invention, etc. can be used. As a solvent used for solution mixing, dichloromethane, chloroform, Halogen system solvents, such as trichloroethylene; ketone solvent; tetrahydrofurans, such as aromatic system solvent; acetone, such as benzene, toluene, and xylene, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, are independent, or it is used combining two or more sorts.

[0033] The resin composition of this invention may be beforehand fabricated according to the use, and may be stiffened after that. Limitation in particular does not have a forming process and the cast method which usually dissolves in the solvent which mentioned the resin composition above, and is fabricated in a favorite form, or the heat melting method which carries out heat melting of the resin composition, and fabricates it in a favorite form is used.

[0034] The cast method and heat melting method which were mentioned above may be performed independently, and may be performed combining each. For example, the film of this resin composition created by the cast method can be laminated tens of number - sheets, heat melting can be carried out by a heat melting method, for example, a press-forming machine, and the overcoat material of this resin composition can be obtained.

[0035] A coupling agent can be used for a composite material in order to improve the adhesive property in the interface of resin and a substrate if needed. As a coupling agent, general things, such as a silane coupling agent, a titanate coupling agent, an aluminate coupling agent, and a zirconium coupling agent, can be used.

[0036] Other peroxides may be blended with the peroxide of this invention besides the peroxide mentioned above in the range which does not spoil original performance. When the typical example of other peroxides is given, benzoyl peroxide, A cumene hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, The 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne-3, di-t-butyl peroxide, T-butyl cumyl peroxide, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, Di-t-butyl peroxyisophthalate, t-butyl peroxybenzoate, 2,2-bis(tert-butyl peroxide)butane, 2,2-bis(tert-butyl peroxide)octane, Although there are peroxides, such as 2,5-dimethyl- 2,5-Jl (benzoylperoxy) hexane, Jl (trimethylsilyl) peroxide, and trimethylsilyl triphenylsilyl peroxide, it is not limited to these. Although it is not a peroxide, 2,3-dimethyl- 2,3-diphenylbutane can also be used as a radical initiator. However, the initiator used for hardening of this resin composition is not limited to these examples.

[0037] The bulking agent and additive agent of quantity of the range which do not spoil original character can be blended and used for the resin composition of this invention for the purpose to which desired performance is made to give according to the use. It may be fibrous or a bulking agent may be powdered. As an additive agent, an antioxidant, a thermoset stabilizer, a spray for preventing static electricity, a plasticizer, paints, a color, colorant, etc. are mentioned. Fire-resistant auxiliary agents, such as fire retardant of a chlorine system, a bromine system, and the Lynn system,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

NbSbO<sub>3</sub> and 1/4H<sub>2</sub>O, can also be used together in order to aim at much more fire-resistant improvement. In the composite material containing a substrate, the combination of bromination diphenyl ether and antimony oxide or the combination of bromination diphenylethane and antimony oxide is used preferably. It is also possible in other thermoplastics or thermosetting resin a kind or to blend two or more sorts.

[0038]

[Example] Hereafter, in order to clarify this invention further, an example etc. are given and described, but the range of this invention is not limited at all by these examples. The obtained printed wired board evaluated by the following methods.

- After neglecting a long-term-reliability printed wired board under 60 \*\* and 95% relative humidity for 1000 hours, viewing estimated the abnormalities of appearance, such as bulging, corrosion, etc.

[0039] (Reference example 1) Measured viscosity number etasp/c using 30 \*\* and 0.5 g/dl of chloroform fluid Poly (2, 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether) 100 weight section of 0.54, Maleic anhydride 1.5 weight section and 2, the 5-dimethyl 2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane [Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "par hexa 25B"] After carrying out the dry blend of the 1.0 weight sections at a room temperature, it extruded with the biaxial extrusion machine on 300 \*\* of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. This resultant is set to A.

[0040] (Reference example 2) Viscosity number etasp/c measured by the same method as the reference example 1 Poly (2, 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether) 100 weight section of 0.40, After carrying out the dry blend of the maleic anhydride 1.5 weight section at a room temperature, it extruded with the biaxial extrusion machine on 300 \*\* of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. This resultant is set to B. In the example described below, the following was used as each ingredient.

[0041] Epoxy resin: - bisphenol A glycidyl ether epoxy resin (Asahi Chemical AER331 weight-per-epoxy-equivalent 189)

- Low bromination bisphenol A glycidyl ether epoxy resin (Asahi Chemical AER711 weight-per-epoxy-equivalent 475 20 % of the weight of bromine contents)

- Quantity bromination bisphenol A glycidyl ether epoxy resin (Asahi Chemical AER735 weight-per-epoxy-equivalent 350 48 % of the weight of bromine contents)

- Cresol novolak epoxy resin (Asahi Chemical ECN273 weight-per-epoxy-equivalent 217)

[0042] Initiator: - dicumyl peroxide (the "park mill D" by Nippon Oil & Fats)

- alpha and alpha'-bis(t-butyloxy m-isopropyl)benzene (the "par butyl P" by Nippon Oil & Fats)

Hardening agent: 2E4MZ : 2-ethyl-4-methylimidazole 2MZ : 2-methylimidazole DDM : 4,4'-diaminodiphenylmethane [0043] (Examples 1-4) The hardenability polyphenylene ether system resin composition blended by the presentation as shown in Table 1 was dissolved in chloroform. This solution was applied to the printed wired board, the hardening reaction was performed for 30 minutes at 200 more \*\* after desiccation, and the overcoat of the printed wired board surface was carried out. Although this printed wired board by which overcoat was carried out was neglected on condition of 60 \*\* and 95% humidity for 1000 hours, the abnormalities of appearance, such as bulging, corrosion, etc. were not found out.

[0044] (Comparative examples 1 and 2) The overcoat of the printed wired board surface was carried out on the same conditions as Examples 1-4 except having used the overcoat material shown in Table 1 instead of the overcoat material of this invention. It blistered, the abnormalities of appearance, corrosion, etc. were observed and what does not use the overcoat material of this invention was inferior to long term reliability.

[0045]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
オーバーコート材	ポリフェニレンエーテル (A) 50 部 トリアリルイソシアレート 15 部 AER331 50 部 PBP 2 部 2E4MZ 2 部	ポリフェニレンエーテル (A) 35 部 トリアリルイソシアレート 5 部 AER711 45 部 ECN273 20 部 PCD 1.2 部 DDM 7.3 部 2E4MZ 0.13 部	ポリフェニレンエーテル (B) 35 部 トリアリルイソシアレート 5 部 AER331 30 部 AER735 35 部 PBP 1.2 部 2E4MZ 2 部	ポリフェニレンエーテル (A) 50 部 トリアリルイソシアレート 10 部 AER331 5 部 AER735 30 部 ECN273 15 部 PCD 1.8 部 2MZ 1 部	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ポリアミドアミン硬化剤)	無水トリメリット酸クロライドとトリブフェニレンジアミンからのポリイミド導樹脂
80℃、95%、1000 時間の放置後の外観	良好	良好	良好	良好	膨れ、腐食有り	膨れ、腐食有り

過酸化剤 PBP：パーブチルP  
PCD：パーキミルD

[0046]

[Effect of the Invention] The overcoat material of this invention is not only excellent in hygroscopicity and heat resistance, but the chemical resistance to acid alkali and a halogen system solvent is excellent enough. It excels also in the dielectric constant or an electrical property like insulation. Since the resin composition used for this invention uses the peroxide which is a solid at the room temperature, there is little possibility, such as volatilization evapotranspiration, and it is possible to maintain desired loadings as it is. Therefore, it can be conveniently used as overcoat material to a semiconductor device, a printed wired board, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236906

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) IntCl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/28			H 0 5 K 3/28	C
C 0 8 K 5/14			C 0 8 K 5/14	
5/3477			5/3477	
C 0 8 L 71/12	L Q M		C 0 8 L 71/12	L Q M

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-65234	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月1日	(72) 発明者	片寄 照雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	石井 義行 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 新規なオーバーコート材

## (57) 【要約】

【目的】 ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を有し、硬化後に優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなるオーバーコート材を提供する。

【構成】 (a) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c) エポキシ樹脂、および(d) ジクミルパーオキシドおよび/または $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(4-tertブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンからなる硬化性樹脂組成物からなるオーバーコート材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、(b) トリアリルシソアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c) エポキシ樹脂、および(d) ジクミルパーオキシサイドおよび/または $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(トープチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンからなる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、(a) 成分と(b) 成分の和 100 重量部を基準として(a) 成分が 98 ~ 40 重量部、(b) 成分が 2 ~ 60 重量部であり、かつ(a) ~ (c) 成分の和 100 重量部を基準として(a) + (b) 成分が 99 ~ 1 重量部、(c) 成分が 1 ~ 99 重量部であり、かつ(a) 成分と(b) 成分の和 100 重量部を基準として(d) 成分が 0、1 ~ 10 重量部である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなることを特徴とするオーバーコート材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なオーバーコート材に關し、より詳しくはエレクトロニクス産業分野において、半導体、IC、ハイブリットIC、プリント配線板等の分野において絶縁、耐湿性、耐熱性を付与するオーバーコート材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のオーバーコート材としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が知られている。しかしながら、エポキシ樹脂は耐熱性と耐湿性の点で問題があり、一方、ポリイミド樹脂は耐熱性に優れているものの吸湿性が大きく物性の低下をもたらすので好ましくなかった。

【0003】この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび、耐張り積層板への応用が試みられている。しかし、高周波回路の設計には、特定の誘電率の制御、高寸法安定性が求められ、また、近年機器の薄型化により多層回路も薄型化が要求されてきており、耐熱・耐湿絶縁に関する信頼性の問題が生じており、これらをすべて満足する材料はなかった。

【0004】また、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を過酸化物を用いて硬化する場合、その性状は使用する過酸化物自身の性状に大きく左右される場合があり、例えば、液状で沸点が低い過酸化物を用いた場合、その配合物は樹脂組成物の取扱ひ時、或いは溶剤に溶解して基材に含浸し、その後の乾燥工程で揮発蒸散してしまう可能性があり、問題となっていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした実状の下に吸湿性、耐熱性、寸法安定性、耐酸、耐アルカリ性などの耐薬品性が良好で、絶縁性・誘電率などの電気特性に優れ、過酸化物の揮発蒸散に問題がないオーバー

コート材を提供するものである。

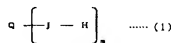
## 【0006】

【課題が解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明の硬化性樹脂組成物がオーバーコート材として非常に有用であることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物、(b) トリアリルシソアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c) エポキシ樹脂、および(d) ジクミルパーオキシサイドおよび/または $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(トープチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンからなる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であって、(a) 成分と(b) 成分の和 100 重量部を基準として(a) 成分が 98 ~ 40 重量部、(b) 成分が 2 ~ 60 重量部であり、かつ(a) ~ (c) 成分の和 100 重量部を基準として(a) + (b) 成分が 99 ~ 1 重量部、(c) 成分が 1 ~ 99 重量部であり、かつ(a) 成分と(b) 成分の和 100 重量部を基準として(d) 成分が 0、1 ~ 10 重量部である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物からなることを特徴とするオーバーコート材、である。

【0008】以下に本発明を詳しく説明する。本発明において使用されるポリフェニレンエーテルは次の一般式(1)で表される。

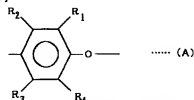
## 【化1】



【式中、m は 1 ~ 6 の整数であり、J は次式(A)で表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり、

## 【0009】

## 【化2】



(ここに、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は、各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を表す。)

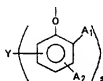
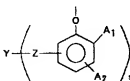
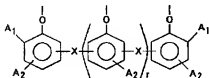
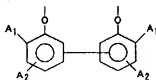
Q は m が 1 ととき水素原子を表し、m が 2 以上のときは 1 分子中に 2 ~ 6 個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位及びパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表す。]

【0010】一般式(A)におけるR<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基

等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、ブロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。一般式(1)のQの代表的な例としては、つぎの4種の一般式で表される化合物群が挙げられる。

【0011】

【化3】



20

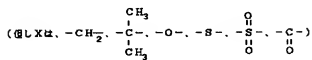
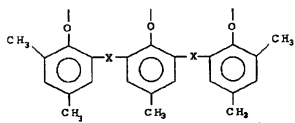
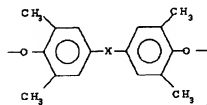
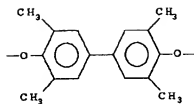
30

【0012】(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表し、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、Zは酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 $A_1$ と直接結合した2つのフェニル基、 $A_1$ とY、 $A_2$ とZの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、rは0~4、sは2~6の整数を表す。)

具体例として、下記構造式等が挙げられる。

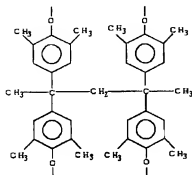
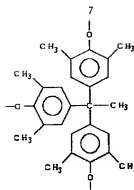
【0013】

【化4】



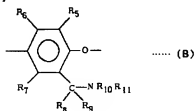
[0014]

[化5]



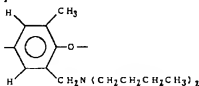
【0015】一般式(1)中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式(A)で表される単位のために、次の一般式(B)で表される単位が含まれていてもよい。

【化8】



〔式中、R<sub>3</sub>～R<sub>9</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリアル基、ハロアルキル基を表し、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>が同時に水素であることはない。〕

【0016】一般式(B)の単位の例としては、  
【化7】



等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる一般式(1)のポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6

ージメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと多官能フェノール化合物：一般式(2)で表される化合物【0018】  
【化8】

10



(式中、mは1～6の整数であり、Qはmが1とき水素を表し、mが2以上のときは1分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位及びパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノールの残基を表す。)の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂。例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に開示されているような一般式AおよびBの単位を含む共重合体等が挙げられる。

20

【0019】以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度 $\eta_{sp}/c$ が0.1～1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

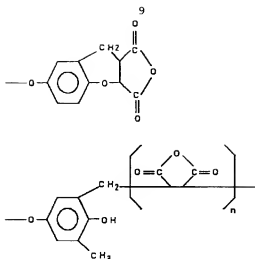
30

【0020】本発明に用いられる(a)成分は、上記のポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物とを反応させることによって製造される実質的に酸または酸無水物に起因する重合性の二重結合を含まない反応生成物である。該反応生成物は、おそらく種々の化学構造を持つ様々な生成物からなる混合物であって、それらの化学構造は全てが明らかにされているわけではなく、例えば、J. H. Glans, M. K. Akkapeddi, Macromolecules, vol. 19, 24, 383～386に記載されている下記の化学構造が例として挙げられる。

【0021】

【化9】

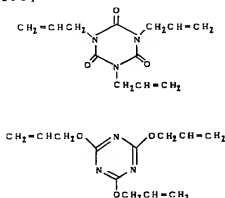
40



【0022】適当な酸および酸無水物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。特に無水マレイン酸、フマル酸が最も良好に使用できる。反応はポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物とを100℃～390℃の温度範囲で加熱することによって行われる。この際、ラジカル開始剤を共存させてもよい。反応方法としては、溶液法と溶融混合法との両方が使用できるが、押出機等を用いる溶融混合法の方が簡便に行うことができ、本発明の目的に適している。不飽和カルボン酸または酸無水物の割合は、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、0.01～5.0重量部、好ましくは0.1～3.0重量部である。本発明の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、それぞれ次の構造式で表される3官能性モノマーである。

【0023】

【化10】



【0024】本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合

で混合して用いることが可能である。本発明において、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートは、可塑剤ならびに架橋剤としての効果を發揮する。すなわち、プレス時の樹脂流れの向上と架橋密度の向上をもたらす。

【0025】本発明の(c)成分として用いられるエポキシ樹脂としては、一分子中に2個以上のエポキシ基を含有するものであればよく、一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、カルボン酸類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、アミン類またはシアム酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる〔これらの詳細については、例えば、新保正編「エポキシ樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)を参照〕。

【0026】また硬化剤としては、通常のエポキシ樹脂の硬化剤、例えばポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリフェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、アニオン重合型触媒型硬化剤、カチオン重合型触媒型硬化剤、潜在型硬化剤等が使用できる〔詳細は、例えば、前記「エポキシ樹脂ハンドブック」、室井宗一、石村秀一著「入門エポキシ樹脂」(高分子刊行会、1988)等を参照〕。

【0027】本発明の(d)成分として用いられる過酸化物は、ジクミルパーオキシドおよび/またはα,α'-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンである。以上説明した(a)～(d)の4成分のうち、(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和100重量部を基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部であり、より好ましくは(a)成分が95～50重量部、(b)成分が5～50重量部の範囲である。

【0028】(b)成分が2重量部以下では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくなく、逆に60重量部を越えると誘電特性、熱特性、吸湿特性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料になるので好ましくない。また(c)成分の配合割合は、(a)～(c)成分の和100重量部を基準として(a)+(b)成分が99～1重量部、(c)成分が1～99重量部の範囲であり、より好ましくは(a)+(b)成分が90～10重量部、(c)成分10～90重量部の範囲である。(c)成分が1重量部未満では金属箔との接着性が向上しない、あるいは難燃性を付与する場合その効果が不十分であるので好ましくない。逆に(c)成分が99重量部を越えると誘電特性が低下するので好ましくない。本発明では(c)成分として異素系エポキシ樹脂を用いると、難燃

性の樹脂組成物を得ることができる。難燃性を付与するための好ましいハロゲン含量は(a)から(c)成分の相を基準として5重量%以上、より好ましくは10重量%以上である。

【0029】また(d)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(d)成分が0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部、更に好ましくは1~5重量部の範囲である。(d)成分が1重量部を越えるべき電気的特性が劣り好ましくなく、逆に(d)成分が0.1重量部未満の場合には過酸化物による硬化を十分効果的に行うことができず好ましくなく、

【0030】本発明の硬化性樹脂組成物には、機械的強度を高め、寸法安定性を増大させるために基材を加えて複合材料とすることができる。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙ーガラス混成紙などの天然セルロース系繊維などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0031】上記の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料100重量部を基準として5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%である。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくなく、

【0032】本発明の(a)~(d)成分を混合する方法としては、各成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押出機等により加熱溶融して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；テトラヒドロフランが単独であるいは二種以上を組み合わせて用いられる。

【0033】本発明の樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて成形し、その後硬化させてもよい。成形方法は特に限定はなく、通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱溶融し好みの形に成形する加熱溶融法が用いられる。

【0034】上述したキャスト法と加熱溶融法は単独で行ってもよく、また、それらを組み合わせで行っても

よい。例えば、キャスト法で作成された本樹脂組成物のフィルムを数~数十枚積層し、加熱溶融法、例えばプレス成形機で加熱溶融し、本樹脂組成物のオーバーコート材を得ることができる。

【0035】複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニートカップリング剤等一般のものが使用できる。

【0036】本発明の過酸化物には、本来の性能を損なわない範囲で上述した過酸化物のほか他の過酸化物を配合してもよい。他の過酸化物の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,3'-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-2,2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2'-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化物があるがこれらに限定されない。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる開始剤はこれらの例に限定されない。

【0037】本発明の樹脂組成物は、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよい。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $NbSbO_6 \cdot 1/4H_2O$ 等の難燃助剤を併用することもできる。基材を含む複合材料では、臭素化ジフェニルエーテル類と酸化アンチモンとの組み合わせが好ましく用いられる。さらには、他の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または二種以上配合することも可能である。

【0038】

【実施例】以下、本発明を一層明確にするために実施例等を挙げて説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等により何ら限定されるものではない。また、得られたプリント配線板は以下の方法で評価を行った。

・長期信頼性

プリント配線板を60℃、95%相対湿度下で1000時間放置した後、膨れ等の外観の異常、腐食等を目視により評価した。

【0039】(参考例1) 30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液を用いて測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサシ(日本油脂(株)製「パーヘキサ25B」)1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンドラ温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押出機により押出した。この反応生成物をAとする。

【0040】(参考例2) 参考例1と同様の方法で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c$ が0.40のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部を室温でドライブレンドした後、シリンドラ温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押出機により押出した。この反応生成物をBとする。以下に述べる実施例においては、各成分として次のようなものを用いた。

【0041】エポキシ樹脂:

・ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂(旭化成 AER331 エポキシ当量 189)

・低酸素化ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂(旭化成 AER711 エポキシ当量 475 酸素含量 2.0重量%)

・高酸素化ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
オーバーコート材	ポリフェニレンエーテル(A) 50部 トリアリルシシアメレート 15部 AER331 50部 PBP 2部 2E4MZ 2部	ポリフェニレンエーテル(A) 35部 トリアリルシシアメレート 5部 AER711 45部 ECN273 20部 PCD 1.2部 DDM 7.3部 2E4MZ 0.15部	ポリフェニレンエーテル(B) 35部 トリアリルシシアメレート 5部 AER331 30部 AER735 35部 PBP 1.2部 2E4MZ 2部 2E4MZ 0.15部	ポリフェニレンエーテル(A) 50部 トリアリルシシアメレート 10部 AER331 5部 AER735 30部 ECN273 15部 PCD 1.8部 2MZ 1部	ビスフェノールA系エポキシ樹脂(ポリアリルアミン硬化剤)	無水トリメチル酸クロライドとm-フェニレンジアミンからのポリイミド系樹脂
60℃、95%、1000時間の放置後の外観	良好	良好	良好	良好	膨れ、腐食有り	膨れ、腐食有り

注: PBP: パーブチルP  
PCD: パークミルD

【0046】

【発明の効果】本発明のオーバーコート材は、吸湿性、耐熱性に優れているのみならず、酸アルカリ、ハロゲン系溶剤に対する耐薬品性也十分優れている。また、誘電率や絶縁性のような電気特性においても優れている。さ

\*シ樹脂(旭化成 AER735 エポキシ当量 350 酸素含量 4.8重量%)

・クレゾールノボラックエポキシ樹脂(旭化成 ECN273 エポキシ当量 217)

【0042】開始剤:

・ジクミルパーオキシド(日本油脂製「パークミルD」)

・ $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(1-ブチルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂製「パーブチルP」)

10 硬化剤:

2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

2MZ : 2-メチルイミダゾール

DDM : 4,4'-ジアミノジフェニルメタン

【0043】(実施例1~4) 表1に示すような組成で配合した硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成をクロロホルムに溶解した。この溶液をプリント配線板に塗布し、乾燥後さらに200℃で30分間硬化反応を行いプリント配線板表面をオーバーコートした。このオーバーコートされたプリント配線板を60℃、95%湿度の条件で1000時間放置したが膨れ等の外観の異常、腐食等は見出されなかった。

【0044】(比較例1、2) 本発明のオーバーコート材の代わりに表1に示したオーバーコート材を用いた以外は実施例1~4と同じ条件でプリント配線板表面をオーバーコートした。本発明のオーバーコート材を用いないものは、膨れ、外観の異常、腐食等が観察され、長期信頼性に劣った。

【0045】

【表1】

らに、本発明に用いられている樹脂組成物は室温で固体である過酸化物を用いているため揮発散散等の可能性が少なく、所望の配合量をそのまま維持することが可能である。従って半導体素子、プリント配線板等へのオーバーコート材として好適に使用できる。